

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07196764 A**

(43) Date of publication of application: **01.08.95**

(51) Int. Cl

**C08G 18/67
B29C 65/48
C08G 18/83
C09J163/00
C09J175/16
// B29L 9:00**

(21) Application number: **05337945**

(22) Date of filing: **28.12.93**

(71) Applicant: **SAKATA CORP**

(72) Inventor: **MIYAMOTO YOSHITO
KITAOKA NAOYUKI**

**(54) POLYURETHANE RESIN, AQUEOUS
LAMINATING ADHESIVE COMPOSITION AND
METHOD FOR LAMINATION PROCESSING
USING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin, having a hydrazine residue and a radically polymerizable double bond in the molecule, good laminating strength and water and hot water resistances even without being exposed to ultraviolet rays and useful as a binder for aqueous laminating adhesives.

CONSTITUTION: This resin is obtained by reacting (A) an organic diisocyanate compound with (B) a high-molecular weight diol compound, (C) a chain extender and (D) a reaction terminator, and has at least one hydrazine residue and at least one radically polymerizable bond in the molecule and 4000-200000

molecular weight. Furthermore, the resin is preferably obtained by using a reactional product prepared by reacting an alkendiol or an unsaturated dicarboxylic acid anhydride with a low-molecular polyol compound at 1: 1 molar ratio as the component (C) and dispersing the objective resin in water in the presence of an emulsifying agent.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 1 9 6 7 6 4

(43)公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 8 月 1 日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 18/67	NFA			
B29C 65/48		7639-4F		
C08G 18/83	NGV			
C09F163/00	JFP			
175/16	JBT			

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L (全 1 0 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平 5 - 3 3 7 9 4 5
(22)出願日 平成 5 年 (1 9 9 3) 1 2 月 2 8 日

(71)出願人 0 0 0 1 0 5 9 4 7
サカティンクス株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号
(72)発明者 宮本 賢人
大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号 サ
カティンクス株式会社内
(72)発明者 北岡 直幸
大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号 サ
カティンクス株式会社内
(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 ポリウレタン樹脂、それを用いた水性ラミネート用接着剤組成物およびラミネート加工方法

(57)【要約】

【目的】 水性ラミネート用接着剤の樹脂バインダーとして、すぐれたラミネート強度、耐水性、耐熱水性を示すポリウレタン樹脂を提供すること。

【構成】 有機ジイソシアネート化合物、高分子量ジオール化合物、鎖伸長剤および反応停止剤を反応させてえられ、分子内に少なくとも 1 つのヒドラジン残基およびラジカル重合性二重結合を有し、分子量が 4, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 であるポリウレタン樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ジイソシアネート化合物、高分子量ジオール化合物、鎖伸長剤および反応停止剤を反応させてえられ、分子内に少なくとも 1 つのヒドラジン残基およびラジカル重合性二重結合を有し、分子量が 4, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 であるポリウレタン樹脂。

【請求項 2】 前記ポリウレタン樹脂の鎖伸長剤として、アルケンジオールを使用する請求項 1 記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 3】 前記ポリウレタン樹脂の鎖伸長剤として、不飽和ジカルボン酸無水物と低分子ポリオール化合物を、1 : 1 のモル比率で反応させてえられる反応生成物を使用する請求項 1 記載のポリウレタン樹脂。

【請求項 4】 乳化剤の存在下で、請求項 1、2 または 3 記載のポリウレタン樹脂を水中に分散させてえられる水性ポリウレタン樹脂。

【請求項 5】 さらに高分子量ジオール化合物および／または鎖伸長剤として、遊離のカルボキシル基を有する化合物を反応させてえられ、5 ~ 1 0 0 の酸価を有する請求項 1、2 または 3 記載のポリウレタン樹脂を、アルカリ水溶液中に溶解または分散させてえられる水性ポリウレタン樹脂。

【請求項 6】 さらに高分子量ジオール化合物および／または鎖伸長剤として、芳香環に直接結合した遊離のカルボキシル基を有する化合物を反応させてえられ、5 ~ 1 0 0 の酸価をする請求項 1、2 または 3 記載のポリウレタン樹脂を、アルカリ水溶液中に溶解または分散させてえられる水性ポリウレタン樹脂。

【請求項 7】 さらに高分子量ジオール化合物および／または鎖伸長剤として、三級アミノ基を有する化合物を反応させてえられ、1 0 ~ 1 0 0 のアミン価を有する請求項 1、2 または 3 記載のポリウレタン樹脂を、酸水溶液中に溶解または分散させてえられる水性ポリウレタン樹脂。

【請求項 8】 請求項 4、5、6 または 7 記載の水性ポリウレタン樹脂を必須成分として含有する水性ラミネート用接着剤組成物。

【請求項 9】 さらに水溶性または水分散性エポキシ樹脂を、固形分重量比率として、ポリウレタン樹脂 1 0 0 に対してエポキシ樹脂 1 ~ 1 0 0 の範囲で含有させてなる請求項 8 記載の水性ラミネート用接着剤組成物。

【請求項 1 0】 プラスチックフィルムにインキ組成物を印刷後、印刷面に請求項 8 または 9 記載の水性ラミネート用接着剤を塗工し、ついでプラスチックフィルムを積層することを特徴とするラミネート加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリウレタン樹脂、それを用いた水性ラミネート用接着剤組成物およびラミネート加工方法に関し、より詳しくは、分子内にヒドラジ

ン残基とラジカル重合性二重結合を有するポリウレタン樹脂、それをバインダー樹脂とした優れた接着性、耐水性、耐熱水性を有する水性ラミネート用接着剤組成物およびそれを使用したラミネート加工方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 近年、食品包装容器の分野では、高級印刷物の印象がえられ、またインキと内容物とが直接触れることがなく衛生面で優れる点から、プラスチックフィルムの内側に印刷インキを印刷し、さらに印刷面にポリマーを薄膜状に積層したラミネート加工物が使用されている。このラミネート加工物をうる方法としては、インキ印刷面にアンカーコート剤を介して溶融ポリオレフィンなどを積層する押出しラミネート加工法と、印刷面に接着剤を介してプラスチックフィルムを積層するドライラミネート加工法があり、要求される性能に応じて、それぞれの加工法からえられる包装容器が使い分けられている。

【0 0 0 3】 一般に、シチューやスープなどの水や油を含んだ内容物の包装容器には、ドライラミネート加工物が用いられるが、これはドライラミネート加工物が、押出しラミネート加工物と比較して、良好なラミネート強度と内容物に侵されない優れた耐水性・耐油性を有しているからである。

【0 0 0 4】 しかし、近年、シチューやスープなどが未調理のまま包装容器に詰められた後、調理や殺菌のために熱水中に浸漬するボイル・レトルト処理が行われるようになり、その分野で使用されるドライラミネート加工物では、さらにボイル・レトルト処理中にラミネート浮きが生じないように、耐ボイル・レトルト適性が要求される。これらの耐ボイル・レトルト適性は、ドライラミネート加工で使用する接着剤の耐水性、耐熱水性に依存することから、従来より接着剤としては、プラスチック基材によく濡れ、耐水性、耐熱水性の優れた溶剤性ラミネート用接着剤が使用されてきた。

【0 0 0 5】 一方、最近では環境問題、省資源、労働安全性および食品衛生などの見地から、印刷インキ、接着剤共に極力有機溶剤を含まない水性タイプのものが強く要望されている。

【0 0 0 6】 そこで、いろいろなタイプの水性ラミネート用接着剤が検討されているが、以下のような理由から実用化されていないのが現状である。

【0 0 0 7】 水性接着剤でありながら良好な耐水性、耐熱水性を有するためには、接着剤のバインダー樹脂が、乾燥・硬化後に水に不溶化することが必要である。このようなタイプのバインダー樹脂としては、水中に分散した状態で存在し、乾燥後造膜する水不溶性樹脂（水分散性樹脂）、二液系で官能基の反応により硬化する樹脂（二液硬化性樹脂）、あるいは紫外線等の照射により硬化する樹脂（光硬化性樹脂）がある。

【0 0 0 8】 その中で、水分散性樹脂をバインダーとし

た接着剤は、塗工機上で一旦乾燥・硬化すると除去が困難であり（機上安定性不良）、またバインダー樹脂が造膜性を必要とすることから、皮膜が柔軟になり過ぎて十分な接着性がえられないなどの問題がある。

【 0 0 0 9 】次に、通常の水性の二液硬化性樹脂をバインダーとした接着剤は、耐水性付与のために多量の硬化剤を必要とし、機上安定性がさらに不良となること、硬化反応を完結させるために長時間の加温が必要であることなどの問題がある。

【 0 0 1 0 】最後に、光硬化性樹脂をバインダーとした接着剤は、未硬化の低分子量モノマーが人体に有害な影響を与えるため、ラミネート加工時の作業環境の悪化および残留モノマーによる食品衛生性の低下をまねくなどの問題がある。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、水性ラミネート用接着剤の前記問題点を解決することであり、そのために接着剤のバインダー樹脂として、優れた性能を有するポリウレタン樹脂を開発することである。また、機上安定性の良化が可能で、紫外線の照射がなくとも十分な性能を有し、さらに紫外線を照射することにより、耐水性、耐熱水性がより向上する水性ラミネート用接着剤を提供することにある。また、当該水性ラミネート用接着剤を使用したラミネート加工方法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は有機ジイソシアネート化合物、高分子量ジオール化合物、鎖伸長剤および反応停止剤を反応させてえられ、分子内に少なくとも1つのヒドラジン残基およびラジカル重合性二重結合を有し、分子量が4, 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 であるポリウレタン樹脂、それを用いた水性ラミネート用接着剤組成物、およびラミネート加工方法に関するものである。

【 0 0 1 3 】

【作用および実施例】本発明のポリウレタン樹脂は、分子内にカルボニル基などと常温で架橋可能なヒドラジン残基と紫外線の照射によりラジカル重合しうる不飽和二重結合を有する。

【 0 0 1 4 】また、ポリウレタン樹脂の分子量が4, 0 0 0 以上であるため、樹脂自体に接着剤として必要な皮膜凝集力を有する。

【 0 0 1 5 】したがって、本発明のポリウレタン樹脂をバインダーとした接着剤をドライラミネート加工で使用したばあい、紫外線の照射がなくとも、接着剤のヒドラジン残基と、印刷面またはプラスチックフィルム表面のカルボニル基とが常温で速やかに架橋し、後硬化の必要がなく、良好な接着性、耐水性、耐熱水性を有するラミネート加工物をうることができる。さらに、紫外線が照射されるとラジカル重合性二重結合が開裂し、ポリウレ

タン分子間架橋が起こり、より優れた耐水性、耐熱水性を有するラミネート加工物をうることができる。

【 0 0 1 6 】なお、本発明の接着剤は、一般的な紫外線硬化型接着剤と異なり、有害なモノマー成分を含有しないため、作業環境や食品衛生面でも問題とならない。

【 0 0 1 7 】さらに、本発明のポリウレタン樹脂を水性化する方法として、乳化剤の存在下で水中に分散させる方法、分子内にカルボキシル基を導入し、アルカリとの塩を形成させて水中に分散または溶解させる方法、あるいは分子内に三級アミノ基を導入し、酸との塩を形成させて水中に分散または溶解させる方法を利用する。

【 0 0 1 8 】ここで、アルカリまたは酸との塩を形成させた水溶性のポリウレタン樹脂は、一旦乾燥・硬化しても再溶解性を有し、機上安定性を良好にすることができる。

【 0 0 1 9 】以下に本発明をより詳しく説明する。

【 0 0 2 0 】まず、本発明のポリウレタン樹脂で使用される、有機ジイソシアネート化合物、高分子量ジオール化合物、鎖伸長剤、および反応停止剤について説明する。

【 0 0 2 1 】なお、本発明のポリウレタン樹脂は、ヒドラジン残基を有する、鎖伸長剤および／または反応停止剤を使用して、ヒドラジン残基を分子内に導入するため、その鎖伸長剤および反応停止剤もここで合わせて説明する。

【 0 0 2 2 】また、本発明のポリウレタン樹脂は、ラジカル重合性二重結合を有する鎖伸長剤を使用して、ラジカル重合性二重結合を分子内に導入するため、その鎖伸長剤もここで合わせて説明する。

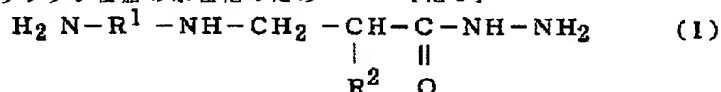
【 0 0 2 3 】さらに、本発明のポリウレタン樹脂を水性化する方法として、ポリウレタン樹脂の分子内に、遊離のカルボキシル基または三級アミノ基を導入し、アルカリまたは酸水溶液中に溶解あるいは分散させる方法を利用するため、アミノ基または遊離のカルボキシル基を有する高分子量ジオール化合物および鎖伸長剤もここで合わせて説明する。

【 0 0 2 4 】まず、有機ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-シクロヘキシルメタレンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート化合物、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ジイソシアネート化合物、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物をあげることができる。その中でも、各種フィルムに対する接着性や水性印刷インキの再溶解性を良好にするという点から、脂肪族または芳香族脂肪族ジイソシアネート化合物が好ましい。

【0025】つぎに、高分子量ジオール化合物としては、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなどの直鎖状グリコール類、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオールなどの分岐グリコール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのエーテル系ジオール類などの低分子量ジオール成分と、アジピン酸、フタル酸などの二塩基酸成分との重縮合、あるいは、ラクトン類などの環状エステル化合物の開環反応によってえられるポリエステルジオール類、また、アルキレンカーボネート、ジアリルカーボネート、ジアルキルカーボネートなどのカーボネート成分あるいはホスゲンと、前記低分子量ジオール成分とを反応させてえられるポリカーボネートジオール類、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフランなどを重合もしくは共重合してえられるポリエーテルジオール類、ポリブタジエングリコール類などがあげられる。

【0026】また、ポリウレタン樹脂の水溶性のために使用する、遊離のカルボキシル基を有する高分子量ジオール化合物としては、前記高分子量ジオール成分と無水ピロメリット酸などの四塩基酸無水物を反応させるか、あるいは、ジメチロールプロピオン酸などを開始剤として、ラクトン類を開環重合してえられる高分子量ジオール化合物を使用することができる。

【0027】さらに、ポリウレタン樹脂の水溶性のため



【0034】(式中、 R^1 は2~15個の炭素原子を有するアルキレン基、6~15個の炭素原子を有する2価の脂環族基あるいは芳香族基、3~5個の窒素原子を有するポリエチレンポリアミンから一級アミノ基を除いてえられる2価の基、 R^2 は水素原子またはメチル基を表す)。

【0035】前記一般式(1)の鎖伸長剤は、従来公知の方法(特公平3-8649号公報)に従って、まずポリアミンと(メタ)アクリル酸誘導体のマイケル付加化合物をえた後、ヒドラジンと(メタ)アクリル酸エステル部のエステル交換によりうるることができる。

【0036】ここで、前記ポリアミノヒドラジドの合成に使用できるポリアミンとしては、エチレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミンなどの2~15個の炭素原子を有する脂肪族ジアミン、ジアミノベンゼン、キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノビスクロヘキシメタン、1, 4'-ジアミノビスクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)ビスクロヘキサン、イソホロンジアミンなどの6~15個の炭素原子を有する脂環族あるいは芳香族ジアミン、さらにジエチレントリアミン、トリエチ

に使用する、三級アミノ基を有する高分子量ジオール化合物としては、N-メチルジエタノールアミンなどのアミノ基含有ジオール化合物を開始剤として、アルキレンオキシド類、ラクトン類などを開環重合してえられる高分子量ジオール化合物を使用することができる。

【0028】これらの高分子ジオール化合物の分子量(数平均分子量、以下同様)としては、500ないし4, 000のものが好適に使用できる。

【0029】なお、プラスチックフィルムとの接着性、ラミネート適性などの面から、ポリエステルジオール類、ポリカーボネートジオール類が好適に使用でき、さらに、ボイル・レトルト適性の面から、ポリエステルジオール類が好適に使用できる。

【0030】また、ポリエーテルジオール類は、従来、耐ボイル・レトルト適性を必要とする用途では全く使用できなかったが、本発明では単独で使用しても耐ボイル適性がえられ、またポリエステルジオール類などの他の高分子ジオール化合物を適量併用することにより、耐レトルト適性を付与することができる。

【0031】次に、ウレタンプレポリマーの鎖伸長に用いる鎖伸長剤について説明する。

【0032】まず、ヒドラジン残基を有する鎖伸長剤としては、たとえば次の一般式(1)で表されるポリアミノヒドラジドをあげることができる。

【0033】

【化1】

30 レンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの3~5個の窒素原子を有するポリエチレンポリアミンをあげることができる。

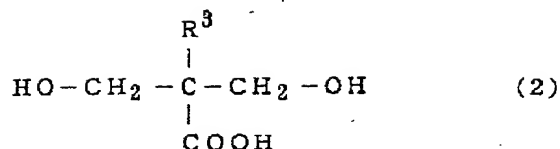
【0037】一方、(メタ)アクリル酸誘導体としては、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル、アミノアルキルエステルなどをあげることができ、その中でも反応性の面からアクリル酸誘導体が好ましい。

【0038】また、三級アミノ基を有する鎖伸長剤としては、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミンなどのN-アルキルジアルカノールアミン化合物、N-メチル-N, N-ジ(アミノエチル)アミン、N-エチル-N, N-ジ(アミノエチル)アミンなどのN-アルキル-N, N-ジ(アミノアルキル)アミン化合物を使用することができる。

【0039】さらに、ポリウレタン樹脂の水溶性のために使用する、遊離のカルボキシル基を有する鎖伸長剤としては、下記的一般式(2)：

【0040】

【化2】



【0041】(式中、 R^3 は、水素原子、または1～8個の炭素原子を有する直鎖状または側鎖を有するアルキル基を表す)で示される化合物、あるいはコハク酸、アジピン酸などと低級ポリオールとを反応させてえられる脂肪族カルボン酸含有ポリオール類、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸またはその無水物と低級ポリオールとを反応させてえられる芳香族カルボン酸含有ポリオール類をあげることができる。

【0042】さらに光重合性付与のために使用する、光重合性二重結合を有する鎖伸長剤としては、1, 4-ブテンジオールなどのアルケンジオール類、あるいは無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物と、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの低分子量ポリオールとの1:1付加物をあげることができる。

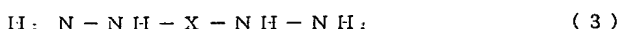
【0043】さらに、他の使用可能な鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、ヒドラジン、エチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、アミノエチルエタノールアミンなどの脂肪族ジアミン類を単独または混合して使用でき、グリセリン、1, 2, 3-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの脂肪族ポリオール類、1, 3, 5-シクロヘキサントリオールなどの脂環族ポリオール類、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン類を一部併用することもできる。

【0044】次に、反応停止剤について説明する。

【0045】反応停止剤とは、ウレタンプレポリマーを鎖伸長剤で鎖伸長した後、未反応のイソシアネート基と反応させて、反応性を消失させるために使用されるものである。

【0046】まず、ヒドラジン残基を有する反応停止剤としては、イソシアネート基と反応するための官能基とヒドラジン残基を有する化合物であり、前記ポリアミノヒドラジドが好適に使用できる他、ヒドラジン、下記の一般式(3)で示される、アルキレンジヒドラジン、あるいは飽和脂肪族二塩基酸や不飽和二塩基酸のジヒドラジド化合物なども使用できる。

【0047】



(式中、Xは1～8個の炭素原子を有するアルキレン基、あるいは2～10個の炭素原子を有する飽和または不飽和二塩基酸の残基を表す)

前記アルキレンジヒドラジンとして、具体的にはメチレンジヒドラジン、エチレンジヒドラジン、プロピレンジ

8

ヒドラジン、ブチレンジヒドラジンなどをあげることができる。また、飽和脂肪族二塩基酸のジヒドラジド化合物として、具体的にはシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどをあげることができ、さらに不飽和二塩基酸のジヒドラジド化合物として、具体的にはフタル酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどをあげることができる。

【0048】さらに、他の使用可能な反応停止剤としては、 n -プロピルアミン、 n -ブチルアミン、 N , N -ジ- n -ブチルアミンなどのアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、メタノール、エタノールなどのモノアルコールをあげることができる。

【0049】以上の有機ジイソシアネート化合物、高分子ジオール化合物、鎖伸長剤、および反応停止剤を用いて、ポリウレタン樹脂を製造する方法を説明する。

【0050】まず、必要に応じて水混和性溶媒、触媒などの存在下で、有機ジイソシアネート化合物と高分子量ジオール化合物を(1.3～3.0):1、より好ましくは、(1.5～2.0):1のモル比率で60～120℃で反応させて、ウレタンプレポリマーを合成する。次いで、残存するイソシアネート基に対して、0.5～0.95当量の鎖伸長剤、必要に応じて水混和性溶媒、触媒などを添加して、30～140℃の反応温度で反応させ、さらに残存するイソシアネート基を反応停止剤で反応停止させて製造を完結する。

【0051】なお、反応停止剤を使用するかわりに、鎖伸長剤を過剰に使用して鎖伸長と反応停止を行う方法でも差し支えない。

【0052】ここで、ポリウレタン樹脂の製造の際に使用される水混和性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコール誘導体、 N -メチルピロリドン、アセトン、酢酸メチルなどがあげられ、これらを単独または混合して使用する。また、ポリウレタン樹脂の製造で使用する触媒としては、オクチル酸第一錫、ジブチル錫アセテート、テトラブトキシチタネートなど各種公知の触媒をあげることができる。

【0053】以上の材料と製造方法よりえられたポリウレタン樹脂において、本発明で特定する分子量(数平均分子量、以下同様)は4,000～200,000である。ポリウレタン樹脂の分子量が4,000未満では、樹脂皮膜の凝集力が乏しく、十分な接着力がえられなくなり、一方、200,000を超えると、後記のアルカリまたは酸水溶液に溶解させた水性ポリウレタン樹脂溶液では粘度が高くなり、またアルカリまたは酸水溶液あ

るいは乳化剤の存在下の水中に分散させた水性ポリウレタン樹脂分散液では分散性が低下する。

【 0 0 5 4 】なお、本発明のポリウレタン樹脂は反応生成物であるため、ヒドラジン残基及びラジカル重合性二重結合をより多く有する分子とより少ない分子とが同時に生成される可能性がある。しかし、一分子当たり平均 1 つ以上のヒドラジン残基と平均 1 つ以上のラジカル重合性二重結合を有するポリウレタン樹脂であれば、本発明の目的とする性能を有することができるものである。

【 0 0 5 5 】次に、本発明のポリウレタン樹脂を水性化

する方法について説明する。
【 0 0 5 6 】本発明のポリウレタン樹脂を水性化する方法としては、乳化剤の存在下で水中にポリウレタン樹脂を分散させる方法、ポリウレタン樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基を導入し、アルカリ水溶液中に溶解あるいは分散させる方法、およびポリウレタン樹脂の分子内に三級アミノ基を導入し、酸水溶液中に溶解あるいは分散させる方法が利用できる。

【 0 0 5 7 】第一に、乳化剤の存在下で水中にポリウレタン樹脂を分散させる方法としては、有機ジイソシアネート化合物と高分子量ジオール化合物を反応させてえられたウレタンプレポリマーを、乳化剤の存在下で水中に分散させた後、鎖伸長剤で鎖伸長し、反応停止剤で反応停止する方法と、該ウレタンプレポリマーを水混和性溶媒に溶解させて、鎖伸長剤で鎖伸長し、反応停止剤で反応停止した後、乳化剤を含有した水と混合し、水混和性溶媒を留去する方法がある。この方法によれば、ポリウレタン樹脂の分子内にカルボキシル基、三級アミノ基を有する、有しないにかかわらず、ポリウレタン樹脂を水中に分散させることができる。

【 0 0 5 8 】なお、この方法で使用できる乳化剤としては、たとえば高級アルコール硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類などの陰イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタン誘導体などの非イオン系界面活性剤をあげることができ、これらは単独または混合して使用できる。

【 0 0 5 9 】また第二に、ポリウレタン樹脂をアルカリ水溶液中で溶解または分散させる方法としては、遊離のカルボキシル基を有する高分子量ジオール化合物および／または鎖伸長剤を用いる方法が利用できる。

【 0 0 6 0 】ここで、ポリウレタン樹脂をアルカリ水溶液中で溶解または分散させるのに必要な遊離のカルボキシル基の量は、当該ポリウレタン樹脂の酸価を 5 以上とする量である。酸価が 5 より低い場合には、えられるポリウレタン樹脂が水系で安定な自己乳化状態を維持するのが困難となる。一方、印刷インキのバインダー、水性ラミネート用接着剤などとして使用するばあい、酸価が 1 0 0 を超えると、えられる樹脂皮膜が硬くなり過ぎ

て、良好な皮膜物性をえられなくなるため、用途と必要性能に応じて、カルボキシル基の含有量を調節して使用する。

【 0 0 6 1 】一方、水溶液として用いるアルカリ化合物としては、アンモニア、有機アミン、アルカリ金属水酸化物などをあげることができ、具体的には、有機アミンとして、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミンなどのアルキルアミン類およびアルキレンジアミン類、モノエタノールアミン、エチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがあげられる。その中でも、乾燥性を向上させるために、常温あるいはわずかの加温で容易に揮発するものが望ましい。

【 0 0 6 2 】さらに第三に、ポリウレタン樹脂を酸水溶液中に溶解または分散させる方法としては、三級アミノ基を有する高分子量ジオール化合物および／または鎖伸長剤を用いる方法が利用できる。

【 0 0 6 3 】ここで、ポリウレタン樹脂を酸水溶液中で溶解または分散させるのに必要な三級アミノ基の量は、当該ポリウレタン樹脂のアミン価を 1 0 以上とする量である。アミン価が 1 0 より低い場合には、えられるポリウレタン樹脂が水系で安定な分散状態を維持するのが困難となる。

【 0 0 6 4 】一方、水溶液として用いる酸としては、塩酸、硝酸、酢酸などの無機および有機酸をあげることができる。

【 0 0 6 5 】なお、第二、第三の方法において、ポリウレタン樹脂を水中に溶解または分散させるために使用するアルカリあるいは酸の使用量は、そのポリウレタン樹脂を中和するのに必要な量の 0. 1 5 ~ 1. 2 等量である。アルカリまたは酸の使用量がこの範囲より少なくなるとポリウレタン樹脂を水中に分散させることが困難となる。一方、アルカリまたは酸をこの範囲より過剰に使用することもできるが、ポリウレタン樹脂を水中に溶解あるいは分散させる効果は、1. 2 等量の使用量のときと大差ないものとなる。

【 0 0 6 6 】また、水性ポリウレタン樹脂の固形分としては、5 ~ 5 0 重量%の範囲が適量である。固形分がこの範囲より少なくなると、濃度が低くなり過ぎて、用途が制限され、一方、多くなると水中に分散または溶解させることが困難となり好ましくない。

【 0 0 6 7 】以上の水性ポリウレタン樹脂を接着剤として使用するばあい、乳化剤の存在下で水中に分散させた樹脂を使用したものは、耐水性、耐熱水性の面から有利となり、一方、アルカリまたは酸の存在下で、水中に溶解または分散させた樹脂を使用したものは機上安定性の面から有利となることから、ラミネート加工物に要求される性能に応じて使い分けることができる。

【 0 0 6 8 】次に、水性ポリウレタン樹脂を使用した水

性ラミネート用接着剤について説明する。

【0069】まず、水性ラミネート用接着剤のバインダー樹脂としては、先に記載した水性ポリウレタン樹脂のいずれのタイプのものも利用することができる。さらに、水性ポリウレタン樹脂を光硬化性水性ラミネート用接着剤として使用するばあい、重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、2,2-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2-クロロチオキサントン、2-エチルチオキサントンなどのチオキサントン類が使用できる。

【0070】また、本発明の水性ラミネート用接着剤は、機上安定性を著しく低下させない範囲で、通常の2液型接着剤で使用されるエポキシ樹脂を添加することができる。

【0071】ここで添加できるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシオレフィン樹脂、ポリオール-グリシジル型エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、シランエポキシ樹脂などをあげることができる。

【0072】これらのエポキシ樹脂のうち、水中に単独で溶解または分散しないものは、乳化剤を用いて水中に強制乳化させたものを添加することができる。

【0073】本発明で特定するポリウレタン樹脂とエポキシ樹脂との固形分重量混合比率は、ポリウレタン樹脂100に対して、エポキシ樹脂1~100、より好ましくは5~70である。

【0074】なお、エポキシ基との反応性の面から、本発明で特定するポリウレタン樹脂としては、芳香環に直接結合したカルボキシル基を分子内に有するポリウレタン樹脂がより好適である。

【0075】さらに、本発明の水性ラミネート用接着剤は、必要に応じて、低級アルコール類、グリコール類などの水混和性有機溶剤、ウレタン変性メタクリレートなどの皮膜硬度調整剤などを添加することができる。

【0076】次に、本発明の水性ラミネート用接着剤を用いたラミネート加工方法について説明する。

【0077】本発明のラミネート加工方法は、プラスチックフィルム基材のインキ印刷面または無地部に、本発明の水性ラミネート用接着剤を塗工し、さらにプラスチックフィルムを積層するものである。

【0078】ここで、プラスチックフィルム基材としては、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリエステル、ナイロン、ポリスチレンなどの各種プラスチックフィルムが使用でき、特にコロナ放電処理または浸漬コート処理により、フィルム表面にケト基を有するプラスチックフィルムが好適である。

【0079】また、印刷インキとしては、既知のフレキシソまたはグラビア印刷方式で印刷されるプラスチックフィルム用ラミネートインキが使用できる。なお、安全衛生、環境問題などの面から、完全に水性のラミネート加工物をうるために、インキは水性タイプのものを使用する事が好ましい。

【0080】さらに、印刷面または無地部に本発明の水性ラミネート用接着剤を塗工した後、積層するプラスチックフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムが使用できる。

【0081】以上の構成からなるラミネート加工物に紫外線を照射することにより、さらに優れた耐水性、耐熱水性を付与することができる。

【0082】なお、高温レトルト用途などの過酷な条件で使用される包装容器では、より高い耐熱水性付与のためにエポキシ樹脂との二液系が好ましく、さらに基材と積層されるプラスチックフィルムの間にアルミ箔をはさんで、紫外線の照射の可能な部分に紫外線を照射したラミネート加工を行うこともできる。

【0083】この方法からえられたラミネート加工物を使用することにより、高いラミネート強度を有し、耐水性、耐熱水性の優れた包装容器をうることができ、さらには、ボイル・レトルト用途に適用できるものである。

【0084】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0085】なお、実施例などにおける部および%は特に限定がない限り、重量部および重量%を表す。

【0086】＜化合物I~IVの合成＞

合成例1（化合物Iの合成）

30 攪拌機、温度計、ジムロート、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、トリメチロールプロパン134部と、無水マレイン酸98部およびN-メチルピロリドン232部を仕込み、80~90℃で3時間反応させ、無水基が消失していることをIRで確認後、冷却し、目的物であるトリメチロールプロパンと無水マレイン酸の1:1（モル比）反応物（化合物I）をえた。

【0087】合成例2（化合物IIの合成）

40 合成例1と同様の装置を用いて、分子量500のポリ（3-メチルベンチルアジベート）100部、無水ピロメリット酸21.8部を仕込み80~90℃で2時間反応後、60℃まで冷却し、イソホロンジイソシアネート44.4部を仕込み4時間反応後、さらに2-ヒドロキシエチルメタクリレート26部を仕込み、さらに4時間反応させ、次いで水449部、トリエチルアミン21部を仕込み、分子量1,700の水性ウレタン変性メタクリレート（化合物II）をえた。

【0088】合成例3（化合物IIIの合成）

40 攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、トリメチルヘキサメチレンジアミン158.3部を仕込み、窒素ガス導入下45℃に加

熱した後、45～50℃の温度を維持しながら、アクリル酸エチル100部を90分かけて滴下した。この反応物を45℃で7時間保温し、反応を完結させた。次に液温を50℃に維持しながら、ヒドラジン水和物50部を加え、さらに65℃に加熱して5時間反応させてポリアミンヒドラジン（化合物III）をえた。

【0089】合成例4（化合物IVの合成）

分子量500のポリプロピレングリコール100部、イソホロンジイソシアネート88.8部を仕込み、80～90℃で4時間反応させ、さらにN-メチルジエタノールアミンを11.3部仕込み、さらに3時間反応させた。次いで2-ヒドロキシエチルメタクリレート（26.1部仕込み4時間反応させ、反応後、水530部、酢酸6部を仕込み分子量2,200の水性ウレタン変性メタクリレート（化合物IV）をえた。

【0090】＜水性ポリウレタン樹脂の合成＞

実施例1（水性ポリウレタン樹脂Aの合成）

合成例1と同様の装置を用いて、分子量1,300のポリ（3-メチルベンチルアジベート）ジオール200部、無水ピロメリット酸16.7部を仕込み、90℃で2時間反応後、60℃まで冷却し、化合物Iを29部、イソホロンジイソシアネート49.5部を仕込み60℃で4時間反応させ、冷却後、水628部、トリエチルアミン22部を仕込み、系内を均一にした後抱水ヒドラジン4.0部を仕込み反応を完結させて、目的とする分子量8,000の水性ポリウレタン樹脂IIIをえた。

【0091】実施例2（水性ポリウレタン樹脂Bの合成）

実施例1と同条件で化合物Iの代わりに、1,4-ブテンジオール5.5部使用し、目的とする分子量8,000の水性ポリウレタン樹脂Bをえた。

【0092】実施例3（水性ポリウレタン樹脂Cの合成）

合成例1と同様の装置を用いて、分子量1,300のポリ（3-メチルベンチルアジベート）ジオール200部、無水ピロメリット酸16.7部を仕込み、90℃で2時間反応後、60℃まで冷却し、1,4-ブテンジオール3.4部、イソホロンジイソシアネート38.3部仕込み60℃で4時間反応させ、冷却後、水628部、トリエチルアミン22部を仕込み、系内を均一にした後、化合物IIIを14.2部仕込み、さらにモノエタノールアミン1.4部を仕込み、目的とする分子量24,000のポリウレタン樹脂Cをえた。

【0093】実施例4（水性ポリウレタン樹脂Dの合成）

合成例1と同様の装置を用いて、分子量1,000のポリプロピレングリコール300部、イソイソホロンジイソシアネート133.2部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100～105℃で6時間反応させ、次いで、1,4-ブテンジオール10.6部を仕込み、さらに3

時間反応させた。反応後、冷却し、水347部、アセトン347部を仕込み、系内を均一にした後、N-メチルビス（アミノプロピルアミン）15.7部を加え、さらに抱水ヒドラジン7.2部を加え、反応を完結させた。

【0094】さらに、水736部、酢酸6.5部を仕込み、アセトンを蒸留除去し、目的とする分子量6,000のポリウレタン樹脂Dをえた。

【0095】比較例1（水性ポリウレタン樹脂Eの合成）

合成例1と同様の装置を用いて、分子量1,300のポリ（3-メチルベンチルアジベート）ジオール200部、無水ピロメリット酸16.7部を仕込み、90℃で2時間反応後、60℃まで冷却し、エチレングリコール3.8部、イソホロンジイソシアネート49.5部を仕込み、4時間反応させた。冷却後、水641部、トリエチルアミン22部を仕込み、均一にした後、エチレンジアミン3部を加え分子量3,340の水性ポリウレタン樹脂Eをえた。

【0096】比較例2（水性ポリウレタン樹脂Fの合成）

合成例1と同様の装置を用いて、分子量500のポリ（3-メチルベンチルアジベート）ジオール100部、無水ピロメリット酸21.8部を仕込み、80～90℃で2時間反応後、60℃まで冷却し、イソホロンジイソシアネート44.4部を仕込み、4時間反応させ、冷却後、水408部とトリエチルアミン21部を仕込み、均一にした後、エチレンジアミン4.8部、抱水ヒドラジン2.4部を加え、分子量8,000の水性ポリウレタン樹脂Fをえた。

【0097】比較例3（水性ポリウレタン樹脂Gの合成）

実施例1と同様の条件で、抱水ヒドラジンの代わりにモノエタノールアミンを4.1部使用し、分子量8,000の水性ポリウレタン樹脂Gをえた。

【0098】＜水性ラミネート用接着剤組成物の製造＞ 実施例5

水性ポリウレタン樹脂Aの80部、化合物IIの20部、ベンゾインエチルエーテル1部、水40部およびエタノール10部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物1をえた。

【0099】実施例6

水性ポリウレタン樹脂Bの80部、化合物IIの20部、ベンゾインエチルエーテル1部、水40部およびエタノール10部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物2をえた。

【0100】実施例7

水性ポリウレタン樹脂Cの80部、化合物IIの20部、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル12部、ベンゾインエチルエーテル1部、水40部およびエタノール10部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤

組成物 3 をえた。

【0101】実施例 8

水性ポリウレタン樹脂 C の 80 部、化合物 IV の 20 部、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル 12 部、ベンゾインエチルエーテル 1 部、水 40 部およびエタノール 10 部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物 4 をえた。

【0102】実施例 9

水性ポリウレタン樹脂 A の 60 部、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル 12 部、ベンゾインエチルエーテル 1 部、水 40 部およびエタノール 10 部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物 5 をえた。

【0103】比較例 4

水性ポリウレタン樹脂 E の 80 部、化合物 II の 20 部、ベンゾインエチルエーテル 1 部、水 40 部およびエタノール 10 部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物 比 1 をえた。

【0104】比較例 5

水性ポリウレタン樹脂 F の 80 部、化合物 II の 20 部、ベンゾインエチルエーテル 1 部、水 40 部およびエタノール 10 部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物 比 2 をえた。

【0105】比較例 6

水性ポリウレタン樹脂 G の 80 部、化合物 II の 20 部、ベンゾインエチルエーテル 1 部、水 40 部およびエタノール 10 部を攪拌混合し、水性ラミネート用接着剤組成物 比 3 をえた。

【0106】＜水性ラミネート用接着剤の性能評価＞水性ラミネート用接着剤組成物 1～5 および比 1～比 3 のラミネート強度、耐水性および耐熱水性を以下の試験方法により評価した。結果を表 1 に示す。

【0107】ラミネート物の製造

水性ラミネート用接着剤組成物 1～5 および比 1～比 3 を厚さ 30 μm の二軸延伸ポリプロピレンフィルム（以下、OPP フィルムという）または厚さ 12 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PET フィルムという）に乾燥後塗布量が 2 g/m^2 になるように塗付した後、厚さ 60 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム（以下、CPP フィルムという）を積層してラミネート物を製造した。なお、光照射は、CPP フィルム側から 60 mJ の紫外線を照射した。

【0108】ラミネート強度試験

ラミネート物を 15 mm の幅に切断し、T 字剥離による剥離強度 ($\text{g}/15 \text{ mm}$) を測定した。

【0109】耐水性

ラミネート物の 5 cm \times 5 cm 試料片を 25 $^{\circ}\text{C}$ の水中に 24 時間浸漬し、外観の変化から耐水性を評価した。

【0110】A：外観上全く変化しない。

B：ラミネート物のエッジ部分のみにラミ浮きが認められる。

C：ラミネート物が完全にはがれてしまう。

【0111】耐熱水性

ラミネート物の 5 cm \times 5 cm 試料片を 90 $^{\circ}\text{C}$ の熱水中に 30 分間浸漬し、外観の変化から耐熱水性を評価した。

【0112】A：外観上全く変化しない。

B：ラミネート物のエッジ部分のみにラミ浮きが認められる。

C：ラミネート物が完全にはがれてしまう。

【0113】

【表 1】

表 1

水性ラミネート用接着剤 No.		1	2	3	4	5	5	比1	比2	比3
紫外線照射		有	有	有	有	無	有	有	有	有
ドライラミネート強度 ($\text{g}/15\text{mm}$)	OPP	100	100	100	100	100	100	50	50	100
	PET	250	250	250	100	300	300	50	50	250
耐水性		A	A	A	A	A	A	C	C	B
耐熱水性		B	B	B	—	B	A	C	C	C

【0114】

【発明の効果】以上、実施例をあげて具体的に説明したように、本発明で特定するポリウレタン樹脂をバインダーとした水性ラミネート用接着剤は、紫外線を照射しな

くとも良好なラミネート強度、耐水性、耐熱水性を有し、さらに紫外線を照射することにより、より優れた耐水性、耐熱水性を付与することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.[°]

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B29L 9:00